

SILICONE-MODIFIED ACRYLIC RUBBER PARTICLES, SILICONE-MODIFIED ACRYLIC RUBBER BASED GRAFT COPOLYMER PARTICLES, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Publication number: JP10310616 (A)

Publication date: 1998-11-24

Inventor(s): MIYATAKE NOBUO; YOSHINO HIROKI; HOSOI HIDEKI +

Applicant(s): KANEKA FUCHI CHEMICAL IND +

Classification:

- **international:** C08F291/00; C08L101/00; C08L51/00; C08L83/04; (IPC1-7): C08F291/00; C08L101/00; C08L51/00; C08L83/04

- **European:**

Application number: JP19970121199 19970512

Priority number(s): JP19970121199 19970512

Abstract of JP 10310616 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain rubber particles at high conversion by using conventional equipment and technique, by copolymerizing two or more monomers each having a specified structure to give acrylic rubber particles, subjecting the acrylic rubber particles to graft polymerization with a silicone rubber forming part, and crosslinking the graft polymer. **SOLUTION:** A monomer (A1) selected from (meth)acrylic esters, in an amount of 65-99.8 wt.% is copolymerized with a polyfunctional monomer (A2) having at least two polymerizable unsaturated groups, in an amount of 0.1-5 wt.%, a monomer (A3) having polymerizable unsaturated groups and reactive silyl groups, in an amount of 0.1-10 wt.%, and a polymerizable unsaturated monomer (A4) copolymerizable with monomers A1, A2 and A3, in an amount of 0-20 wt.% to give acrylic rubber particles. 100 pts.wt. of the acrylic rubber particles are subjected to graft polymerization with 45-5,000 pts.wt. silicone rubber forming part consisting of 80-99.9 wt.% low-molecular organosiloxane (B1), 0.1-10 wt.% reactive silane compound (B2) and 0-15 wt.% copolymerizable silane compound (B3), and the graft polymer is then crosslinked by radical reaction, thus giving the silicone-modified acrylic rubber particles.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平10-310616

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 F 291/00
C 0 8 L 51/00
83/04
101/00

識別記号

F I
C 0 8 F 291/00
C 0 8 L 51/00
83/04
101/00

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 25 頁)

(21)出願番号 **特願平9-121199**

(22)出願日 平成9年(1997)5月12日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 宮武 信雄

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-9-24

(72)発明者 吉野 浩樹

兵庫県神戸市垂水区馬場通8-7

(72)発明者 細井 英機

兵庫県神戸市垂水区西舞子8-16-19

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 **シリコーン変性アクリルゴム粒子、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂組成物**

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 シリコーン変性アクリルゴム粒子、及び耐候性、耐衝撃性、成形外観に優れた熱可塑性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 A 1) C₁ ~ C₂ のアクリル酸アルキルエステル及びC₄ ~ C₂ メタクリル酸アルキルエステル6.5~99.8% (重量%)、A 2) 重合性不飽和基が2以上の単量体0.1~5%、A 3) 重合性不飽和基と反応性シリル基を有する単量体0.1~10%を共重合させたアクリルゴム粒子A) 100部 (重量部)に、B 1) オルガノシロキサン80~99.9%、B 2) 重合性不飽和基を有するシラン化合物0.1~10%)の成分B) 45~500部をグラフト重合させ、重合開始剤C) をB) 100部に対して0.05~20部用いてB) に基づく重合性不飽和基を架橋させた架橋及び未架橋シリコーンゴム含有量が30%以上のシリコーン変性アクリルゴム粒子、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子、熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4~12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体6.5~99.8重量%、(A-2) 分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体0.1~5重量%、(A-3) 分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体0.1~10重量%ならびに(A-4) 該単量体(A-1)、多官能単量体(A-2)および単量体(A-3)と共に重合可能な重合性不飽和基を有する単量体0~20重量%を共重合させてなるアクリルゴム粒子100重量部に、(B) (B-1) 低分子量のオルガノシロキサン8.0~99.9重量%、(B-2) 分子内に重合性不飽和基を有する反応性シラン化合物0.1~10重量%ならびに(B-3) 該オルガノシロキサン(B-1)および反応性シラン化合物(B-2)と共に重合可能なシラン化合物0~15重量%からなるシリコーンゴム形成成分4.5~5000重量部をグラフト重合させ、ついで、(C) ラジカル重合開始剤をシリコーンゴム形成成分(B) 100重量部に対して0.05~20重量部用いてシリコーンゴム形成成分(B)に基づくシリコーンゴム鎖中の重合性不飽和基をラジカル反応により架橋させてなる架橋シリコーンを含む、架橋シリコーンゴムと未架橋シリコーンゴムとの合計含有量が30重量%以上のシリコーン変性アクリルゴム粒子。

【請求項2】 (A) (A-1) アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4~12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体6.5~99.8重量%、(A-2) 分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体0.1~5重量%、(A-3) 分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体0.1~10重量%ならびに(A-4) 該単量体(A-1)、多官能単量体(A-2)および単量体(A-3)と共に重合可能な重合性不飽和基を有する単量体0~20重量%を共重合させてなるアクリルゴム粒子100重量部に、(B) (B-1) 低分子量のオルガノシロキサン8.0~99.9重量%、(B-2) 分子内に重合性不飽和基を有する反応性シラン化合物0.1~10重量%ならびに(B-3) 該オルガノシロキサン(B-1)および反応性シラン化合物(B-2)と共に重合可能なシラン化合物0~15重量%からなるシリコーンゴム形成成分4.5~5000重量部をグラフト重合させ、ついで、(C) ラジカル重合開始剤をシリコーンゴム形成成分(B) 100重量部に対して0.05~20重量部用いてシリコーンゴム形成成分(B)に基づくシリコーンゴム鎖中の重合性不飽和基をラジカル反応により架橋させ、さらに(D) (D-1) アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル

基の炭素数が4~12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体7.5~99.9重量%、(D-2) 分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体0.1~5重量%ならびに(D-3) 該単量体(D-1)および多官能単量体(D-2)と共に重合可能な重合性不飽和基を有する単量体0~20重量%からなるアクリルゴム形成成分をグラフト重合させてなる、架橋シリコーンゴムと未架橋シリコーンゴムとの合計含有量が50重量%以下のシリコーン変性アクリルゴム粒子。

【請求項3】 シリコーンゴム形成成分(B)の量が60~500重量部である請求項1または2記載のシリコーン変性アクリルゴム粒子。

【請求項4】 請求項1、2または3記載のシリコーン変性アクリルゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合させてなるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項5】 シリコーン変性アクリルゴム粒子の量が5~95重量%であり、ビニル系単量体の量が95~5重量%である請求項4記載のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項6】 シリコーン変性アクリルゴム粒子の量が15~85重量%であり、ビニル系単量体の量が85~15重量%である請求項4記載のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項7】 ビニル系単量体が、芳香族ビニル系単量体、シアノ化ビニル系単量体、ハロゲン化ビニル系単量体、アクリル酸系単量体およびメタクリル酸系単量体からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項4記載のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項8】 熱可塑性樹脂100重量部に対して、請求項4記載のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子2~150重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステルおよびポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求項8記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーン変性アクリルゴム粒子、該シリコーン変性アクリルゴム粒子を用いてなる、耐衝撃性および耐候性にすぐれたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子ならびに該

シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂とからなる、耐候性、耐衝撃性および成形外観にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、熱可塑性樹脂にゴム粒子成分を含むグラフト共重合体粒子からなる改質剤を配合し、該熱可塑性樹脂の耐衝撃性を向上させることが広く試みられている。

【0003】前記グラフト共重合体粒子に含まれるゴム粒子成分としては、たとえばポリブタジエンゴム粒子、スチレンーブタジエン共重合体ゴム粒子、アクリルゴム粒子などが広く用いられている。

【0004】耐衝撃性を向上させるために、たとえば前記スチレンーブタジエン共重合体ゴム粒子にメタクリル酸メチルおよびスチレンをグラフト共重合させてなる改質剤、いわゆるMBS樹脂、または前記アクリルゴム粒子にメタクリル酸メチルをグラフト重合させてなる改質剤が、塩化ビニル系樹脂（塩化ビニル単独重合体および塩化ビニルにたとえば酢酸ビニル、エチレン、アクリル酸エチル、臭化ビニルなどのこれと共重合可能な单量体の少なくとも1種を50重量%以下の範囲で共重合させてえられる塩化ビニル系共重合体、さらには塩素化ポリ塩化ビニル（塩素含有率58～72重量%）を含む概念）に使用される耐衝撃性改質剤として市販されている。

【0005】また、一般に、これらのゴム粒子にビニル系单量体（ビニル单量体のみならず、ビニリデン单量体などの重合性C=C結合を有する单量体を含む概念）をグラフト重合させてなるグラフト共重合体粒子を耐衝撃性改質剤として熱可塑性樹脂に配合してえられる、いわゆるゴム強化樹脂が知られている。かかるグラフト共重合体粒子としては、たとえばポリブタジエンゴム粒子にスチレンをグラフト重合させてえられる耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ポリブタジエンゴム粒子にアクリロニトリルおよびスチレンをグラフト重合させてえられるアクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体（ABS）などがよく知られている。

【0006】前記ポリブタジエンゴム粒子を用いてえられる耐衝撃性改質剤は、ガラス転移温度（以下、Tgという）が-80°C前後と低いため、耐衝撃性の改良効果は大きいが、ポリブタジエンはその構造中に不飽和結合を含むので、酸化劣化が起こりやすく、耐候性がわるいという欠点がある。

【0007】一方、アクリルゴム粒子を用いてえられる耐衝撃性改質剤は、耐候性はよいものの、Tgが-50°C前後と比較的高いため、耐衝撃性、とくに低温時の耐衝撃性が充分でないという欠点がある。

【0008】また、スチレンーブタジエン共重合体ゴム粒子を用いてえられる耐衝撃性改質剤も、前記ポリブタジエンゴム粒子のばあいと同様に、耐候性がわるいとい

う欠点を有する。

【0009】そこで、これらの耐衝撃性改質剤の欠点を克服するために、シリコーン（以下、ポリオルガノシロキサンともいう）ゴム粒子やシリコーンゴム粒子を含む複合ゴム系のグラフト共重合体粒子を用いることが提案されている。

【0010】前記シリコーンゴム粒子を用いるばあいは、耐候性にすぐれるうえ、Tgが-120°Cと前記ポリブタジエンゴム粒子を用いるばあいと比べても低く、耐候性および耐衝撃性の改善が期待できる。

【0011】たとえば、特開平4-100812号公報には、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴム（グラフト共重合体）粒子を用いることについて記載されている。この複合ゴム粒子は、まず環状シロキサンと多官能シラン化合物（架橋剤）とをアルキルベンゼンスルホン酸を用いて高圧ホモジナイザーなどにより水性媒体中に乳化分散させ、この状態で共重合させて架橋ポリオルガノシロキサン粒子を含むエマルジョンを調製し、この粒子にアクリル酸ブチルなどを含浸させたのちラジカル重合させることにより製造されている。しかしながら、前記特開平4-100812号公報に記載の複合ゴム粒子を製造しようとするばあい、従来の乳化重合設備では製造することができず、初期粒子径の設定に高圧ホモジナイザーなどの特別の設備が必要であり、従来の乳化重合設備しか有しない業者にとっては、新規な設備投資を強いられるという問題があった。

【0012】また、特開昭64-6012号公報には、アクリルゴム粒子のコアと架橋シリコーンゴムのシェルとからなる複合ゴム粒子が記載されている。この複合ゴム粒子は、アクリルゴム粒子を含むエマルジョンの存在下で環状シロキサンと多官能シラン化合物とを追加し、共重合させてえられるコア-シェル構造の複合ゴム粒子である。しかしながら、前記特開昭64-6012号公報に記載の複合ゴム粒子を製造しようとするばあい、従来の乳化重合設備をそのまま使用することができるものの、コアであるアクリルゴム粒子とシェルである架橋シリコーンゴムとのあいだに化学結合が存在せず（すなわち、グラフト重合でなく）、複合ゴム系の粒子としては不充分なものであり、耐衝撃性の発現に問題がある。さらに、この方法において、アクリルゴム粒子と架橋シリコーンゴムとの合計量に対するアクリルゴム粒子の比率が70重量%以上の複合ゴム粒子を製造しようとするばあい、オルガノシロキサンの重合転化率が低下し、残存オルガノシロキサン量の割合が増大するという問題があった。

【0013】そこで、本発明者らは、すでに前記問題に鑑みて鋭意検討を重ねた結果、第1段階でアクリルゴムを製造する際に分子内に重合性不飽和基と反応性シリル

基とを含む単量体を共重合させ、第2段階でシリコーンゴム形成成分、すなわち低分子量オルガノシロキサンと多官能シラン化合物とをグラフト重合させ、アクリルゴム粒子に架橋シリコーンゴムがグラフトしている複合ゴム粒子、すなわちシリコーン変性アクリルゴム粒子を特別の設備を使用せずに製造することができること、および該シリコーン変性アクリルゴム粒子からえられるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を用いることが、耐候性がよく、耐衝撃性の改善に有効であるとを見出している。さらに、シリコーンゴム含有量が低いシリコーン変性アクリルゴム粒子を製造するばかり、アクリルゴム粒子にシリコーンゴム形成成分をグラフト重合させるに際し、重合転化率が低下しない量のシリコーンゴム形成成分を用い、さらにアクリルゴム形成成分をグラフト重合させることにより、アクリルゴム粒子にシリコーンゴム形成成分がグラフトしている複合ゴム粒子を、高い重合転化率で、かつ特別の設備を使用せずにえられること、および該シリコーンゴム含有量が低いシリコーン変性アクリルゴム粒子からえられるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を用いることが、耐候性がよく、耐衝撃性の改善に有効であるとを見出している。

【0014】しかしながら、前記特開平4-100812号公報に記載の複合ゴム粒子の製造、特開昭64-6012号公報に記載の複合ゴム粒子の製造、本発明者が見出した前記複合ゴム粒子の製造に利用されているシリコーンゴムの製造法、すなわち低分子量オルガノシロキサンと多官能シラン化合物との共重合では、充分に架橋したシリコーンゴムをうることが難しく、たとえば環状シロキサン100重量部に対して多官能シラン化合物を3重量部程度用いたとしても、えられる架橋シリコーンゴムの溶剤不溶分量（以下、ゲル含量という）は85重量%程度にとどまる。溶剤可溶な未架橋のシリコーンゴムは、耐衝撃性のみならず、成形体の外観を悪化させる原因となるため、シリコーンゴムのゲル含量が高い複合ゴム粒子の開発が望まれていた。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、シリコーンゴムが充分に架橋してゲル含量が高い新規なシリコーン変性アクリルゴム粒子を、特別な設備を用いることなく、かつ高い重合転化率でうること、および該粒子からえられ、各種熱可塑性樹脂の耐候性、耐衝撃性および成形外観を改善しうるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子ならびに該グラフト共重合体粒子からなる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題に鑑みてさらに鋭意検討を重ねた結果、第1段階でアクリルゴムを製造する際に分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを含む単量体を共重合させ、第2段階で低

分子量オルガノシロキサンと分子内に重合性不飽和基を有する反応性シランとをシリコーンゴム形成成分としてグラフト重合させ、アクリルゴム粒子に重合性不飽和基を有するシリコーンゴムがグラフトしている複合ゴム粒子、すなわちシリコーン変性アクリルゴム粒子を調製後、ラジカル重合開始剤を用いて重合性不飽和基間のラジカル反応によってシリコーンゴムの架橋を形成させることにより、ゲル含量が高いシリコーンゴムがアクリルゴム粒子にグラフトしている複合ゴム粒子、すなわちシリコーン変性アクリルゴム粒子を製造することができること、および該シリコーン変性アクリルゴム粒子からえられるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を用いると、耐候性がよく、耐衝撃性の改善に有効であり、さらに成形体の外観が向上することを見出した。さらに、シリコーンゴム含有量が低いシリコーン変性アクリルゴム粒子を製造しようとするばかり、アクリルゴム粒子にシリコーンゴム形成成分をグラフト重合させるに際し、重合転化率が低下しない量のシリコーンゴム形成成分を用い、ついで生成したシリコーンゴム中に存在する重合性不飽和基間のラジカル反応によりゲル含量が高いシリコーンゴムを形成させてから、さらにアクリルゴム形成成分をグラフト重合させると、ゲル含量が高いシリコーンゴムがアクリルゴム粒子にグラフトしている複合ゴム粒子を高い重合転化率でえられること、および該シリコーン変性アクリルゴム粒子からえられるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を用いると、耐候性がよく、耐衝撃性の改善に有効であり、さらに成形体の外観が向上することを見出した。

【0017】すなわち、本発明は、

① (A) (A-1) アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4～12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体65～99.8重量%、(A-2) 分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体0.1～5重量%、(A-3) 分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体0.1～10重量%ならびに(A-4) 該単量体(A-1)、多官能単量体(A-2)および単量体(A-3)と共に重合可能な重合性不飽和基を有する単量体0～20重量%を共重合させてなるアクリルゴム粒子100重量部に、(B) (B-1) 低分子量のオルガノシロキサン80～99.9重量%、(B-2) 分子内に重合性不飽和基を有する反応性シラン化合物0.1～10重量%ならびに(B-3) 該オルガノシロキサン(B-1)および反応性シラン化合物(B-2)と共に重合可能なシラン化合物0～15重量%からなるシリコーンゴム形成成分45～5000重量部をグラフト重合させ、ついで、(C) ラジカル重合開始剤をシリコーンゴム形成成分(B) 100重量部に対して0.05～20重量部用いてシリコーンゴム形成成分(B)に基づくシリコーンゴ

ム鎖中の重合性不飽和基をラジカル反応により架橋させてなる架橋シリコーンを含む、架橋シリコーンゴムと未架橋シリコーンゴムとの合計含有量が30重量%以上のシリコーン変性アクリルゴム粒子、
 ② (A) (A-1) アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4～12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体6.5～99.8重量%、(A-2) 分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体0.1～5重量%、(A-3) 分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体0.1～10重量%ならびに(A-4) 該単量体(A-1)、多官能単量体(A-2)および単量体(A-3)と共に重合可能な重合性不飽和基を有する単量体0～20重量%を共重合させてなるアクリルゴム粒子100重量部に、(B) (B-1) 低分子量のオルガノシロキサン8.0～99.9重量%、(B-2) 分子内に重合性不飽和基を有する反応性シラン化合物0.1～10重量%ならびに(B-3) 該オルガノシロキサン(B-1)および反応性シラン化合物(B-2)と共に重合可能なシラン化合物0～15重量%からなるシリコーンゴム形成成分4.5～5000重量部をグラフト重合させ、ついで、
 (C) ラジカル重合開始剤をシリコーンゴム形成成分(B) 100重量部に対して0.05～20重量部用いてシリコーンゴム形成成分(B)に基づくシリコーンゴム鎖中の重合性不飽和基をラジカル反応により架橋させ、さらに、(D) (D-1) アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4～12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体7.5～99.9重量%、(D-2) 分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体0.1～5重量%ならびに(D-3) 該単量体(D-1)および多官能単量体(D-2)と共に重合可能な重合性不飽和基を有する単量体0～20重量%からなるアクリルゴム形成成分をグラフト重合させてなる、架橋シリコーンゴムと未架橋シリコーンゴムとの合計含有量が50重量%以下のシリコーン変性アクリルゴム粒子、
 ③前記いずれかのシリコーン変性アクリルゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合させてなるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子、ならびに
 ④熱可塑性樹脂100重量部に対して、前記シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子2～150重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(以下、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)という)は、(A) (A-1) アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4～12のメタクリル酸アルキルエステ

ルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体(以下、単量体(A-1)ともいう)6.5～99.8重量%、(A-2) 分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体(以下、単量体(A-2)ともいう)0.1～5重量%、(A-3) 分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体(以下、単量体(A-3)ともいう)0.1～10重量%ならびに(A-4) 該単量体(A-1)、単量体(A-2)および単量体(A-3)と共に重合可能な重合性不飽和基を有する単量体(以下、単量体(A-4)ともいう)0～20重量%(ただし、これら単量体(A-1)、単量体(A-2)、単量体(A-3)および単量体(A-4)の合計は100重量%である)を共重合させてなるアクリルゴム粒子(以下、アクリルゴム粒子(A)ともいう)100部(重量部、以下同様)に、(B) (B-1) 低分子量のオルガノシロキサン(以下、オルガノシロキサン(B-1)ともいう)8.0～99.9重量%、(B-2) 分子内に重合性不飽和基を有する反応性シラン化合物(以下、化合物(B-2)ともいう)0.1～10重量%ならびに(B-3) 該オルガノシロキサン(B-1)および反応性シラン化合物(B-2)と共に重合可能なシラン化合物(以下、化合物(B-3)ともいう)0～15重量%(ただし、これらオルガノシロキサン(B-1)、化合物(B-2)および化合物(B-3)の合計は100重量%である)からなるシリコーンゴム形成成分(以下、シリコーンゴム形成成分(B)ともいう)4.5～5000部をグラフト重合させ、ついで、(C) ラジカル重合開始剤をシリコーンゴム形成成分(B) 100部に対して0.05～20部用いてシリコーンゴム形成成分(B)に基づくシリコーンゴム鎖(B')のグラフト重合体鎖をシリコーンゴム鎖(B')ともいう)、ついで、(C) ラジカル重合開始剤をシリコーンゴム形成成分(B) 100部に対して0.05～20部用いてシリコーンゴム形成成分(B)に基づくシリコーンゴム鎖(B')中の重合性不飽和基をラジカル反応により架橋させてなる架橋シリコーンゴムと未架橋シリコーンゴムとを合計30重量%以上含む(すなわち、シリコーンゴム含有量が30重量%以上の)ものである。

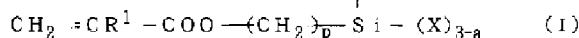
【0019】シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)が、前記のごときアクリルゴムを幹とし、シリコーンゴム形成成分(B)をグラフト重合させ、その後シリコーンゴム鎖(B')の架橋をラジカル反応によって形成させたものであるため、アクリルゴムにシリコーンゴム鎖が化学結合し、かつシリコーンゴム鎖が充分に架橋しているので、溶剤で抽出されるシリコーンゴム成分が従来と比べて少なく、耐衝撃性の発現および成形外観の良好さの点で有利である。

【0020】さらに、本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)を製造するばあい、第1段のアクリルゴム粒子(A)の製造は、乳化重合法によって行なうことができる、たとえば高圧ホモジナイザーなどの特

別な機器を必要とせず、従来からの乳化重合法で使用される設備によって製造することができ、設備投資が不要であるという利点を有する。それに加えて、グラフト共重合体を用いて耐衝撃性改質剤を調製する際のきわめて重要な品質特性であるゴム粒子径の制御が、従来の乳化重合技術をそのまま踏襲することができ、同一粒子径の粒子をえようとすると、乳化重合法のほうがホモナイザーで分散するよりも少量の乳化剤を用いればよく、残存乳化剤に起因する品質の問題が少ないという点でも有利である。

【0021】アクリルゴム粒子(A)の製造に用いる前記単量体(A-1)は、アクリルゴム粒子(A)の主骨格を形成するための成分である。

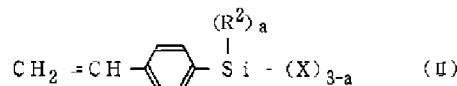
【0022】単量体(A-1)の具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどのアルキル基の炭素数が4~12のメタクリル酸アルキルエステルがあげられる。これら単量体(A-1)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、えられる重合体のTgの低さおよび経済性の点から、アクリル酸n-ブチルおよびこれと他の共重合成分との併用が好ましい。前記併用系におけるアクリル酸n-ブチルの含有量は、60~100重量%、さらには80~100重量%であることが好ましく、かかる他の共重合成分としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。



【0028】(式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数1~6の1価の炭化水素基、Xは炭素数1~6のアルコキシ基、aは0、1または2、pは1~6の整数を示す)で表わされる単量体、一般式(II)：

【0029】

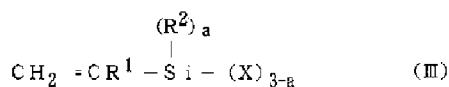
【化2】



【0030】(式中、R²は炭素数1~6の1価の炭化水素基、Xは炭素数1~6のアルコキシ基、aは0、1または2を示す)で表わされる単量体、一般式(II)：

【0031】

【化3】



【0023】前記単量体(A-2)は、アクリルゴム粒子(A)に架橋結合を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現するとともに、グラフト交叉剤としても作用し、たとえば後述する本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子をうる際に用いられるビニル系単量体のグラフト活性点を、またたとえば後述する本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E-2)をうる際に用いられるアクリルゴム形成成分(D)のグラフト活性点を提供するための成分である。

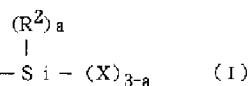
【0024】単量体(A-2)の具体例としては、たとえばメタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これら単量体(A-2)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、架橋効率およびグラフト効率が良好であるという点から、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリルおよびイソシアヌル酸トリアリルがとくに好ましい。

【0025】前記単量体(A-3)は、それ自身が有する重合性不飽和基により前記単量体(A-1)などと共に重合して共重合体をつくり、その結果、該共重合体の側鎖または末端に反応性シリル基を導入させ、この反応性シリル基が次段で重合するシリコーンゴム形成成分(B)のグラフト活性点で作用するものである。

【0026】単量体(A-3)の代表例としては、たとえば一般式(I)：

【0027】

【化1】



【0032】(式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数1~6の1価の炭化水素基、Xは炭素数1~6のアルコキシ基、aは0、1または2を示す)で表わされる単量体などがあげられる。

【0033】前記一般式(I)において、R²は炭素数1~6の1価の炭化水素基であるが、かかる1価の炭化水素基としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などがあげられる。また、一般式(I)において、Xはたとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基などの炭素数1~6のアルコキシ基である。

【0034】一般式(I)で表わされる単量体の具体例としては、たとえばβ-メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリ

ロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 α -メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、 α -メタクリロイルオキシプロピルジプロポキシメチルシランなどがあげられる。

【0035】また、前記一般式(II)において、R²を示す炭素数1~6の1価の炭化水素およびXを示す炭素数1~6のアルコキシ基の具体例としては、それぞれ一般式(I)中のR²およびXと同様のものがあげられる。

【0036】一般式(II)で表わされる单量体の具体例としては、たとえばp-ビニルフェニルジメチルシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどがあげられる。

【0037】さらに、前記一般式(III)において、R²を示す炭素数1~6の1価の炭化水素およびXを示す炭素数1~6のアルコキシ基の具体例としては、それぞれ一般式(I)中のR²およびXと同様のものがあげられる。

【0038】一般式(III)で表わされる单量体の具体例としては、たとえばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどがあげられる。

【0039】これら单量体(A-3)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】前記单量体(A-4)は、アクリルゴム粒子(A)の屈折率などを調整するための成分である。

【0041】单量体(A-4)の具体例としては、たとえばメタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸およびそのエステル(ただし、前記单量体(A-1)以外のメタクリル酸エステルをいう)；スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル单量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル单量体などがあげられる。これら单量体(A-4)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】なお、本発明において、アクリルゴム粒子(A)を製造するための单量体(A-1)~(A-4)の使用割合は、单量体(A-1)が65~99.8重量%、单量体(A-2)が0.1~5重量%、单量体(A-3)が0.1~10重量%および单量体(A-4)が0~20重量%であり、これらの合計が100重量%となるように調整する。また、单量体(A-1)が81~99.6重量%、单量体(A-2)が0.1~4重量%、单量体(A-3)が0.3~5重量%および单量体(A-4)が0~10重量%であることが好ましく、单量体(A-1)が85~99.2重量%、单量体(A-2)が0.3~3重量%、单量体(A-3)が0.5~5重量%および单量体(A-4)が0~7重量%であることがさらに好ましい。

【0043】ここで、单量体(A-1)の量があまりにも少ないと好ましくない場合には、ゴム弾性が低下して耐衝撃性が低下するので、65重量%以上、好ましくは81重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上であり、またかかる单量体(A-1)の量があまりにも多いと好ましくない場合には、他の单量体(A-2)、(A-3)および(A-4)の量が少くなりすぎて、これらの单量体を用いた効果が発現されなくなるので、99.8重量%以下、好ましくは99.6重量%以下、さらに好ましくは99.2重量%以下である。

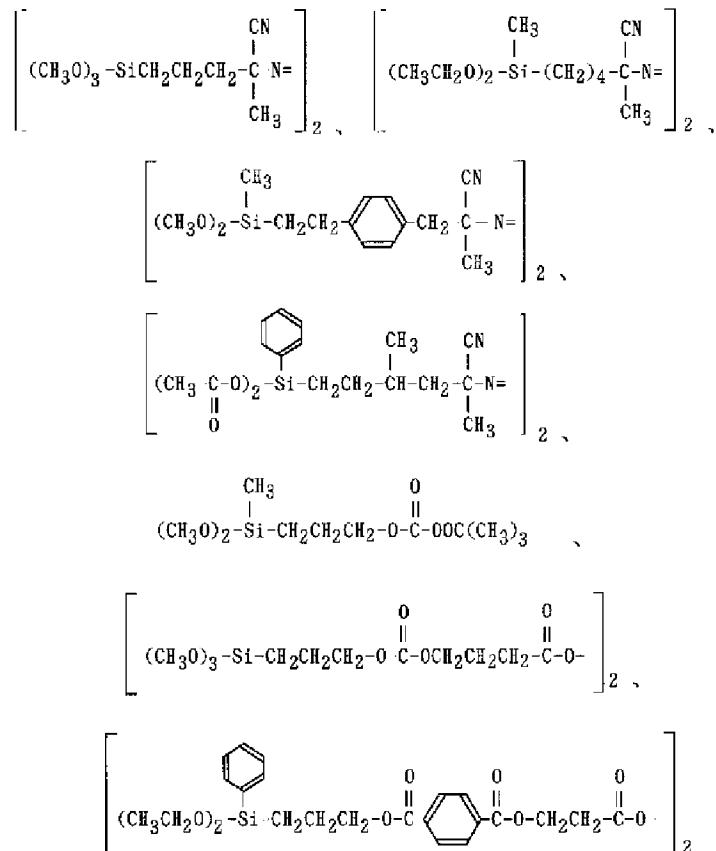
【0044】また、单量体(A-2)の量があまりにも少ないと好ましくない場合には、架橋密度が低すぎて耐衝撃性が低下するので、0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上であり、またかかる单量体(A-2)の量があまりにも多いと好ましくない場合には、逆に架橋密度が高くなりすぎてやはり耐衝撃性が低下するので、5重量%以下、好ましくは4重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下である。

【0045】また、单量体(A-3)の量があまりにも少ないと好ましくない場合には、えられるアクリルゴム粒子(A)に対するシリコーンゴム形成成分(B)のグラフト量が低く、耐衝撃性が低下する原因となるので、0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上であり、またかかる单量体(A-3)の量があまりにも多いと好ましくない場合には、酸性下でのシリコーンゴム形成成分(B)のグラフト重合時に、該グラフト重合以外の反応性シリル基同士の自己縮合の程度が大きくなり、ゴムの架橋密度が高くなりすぎて耐衝撃性が低下するので、10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

【0046】なお、单量体(A-4)は任意成分であるが、えられるシリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)の屈折率および耐衝撃性を適宜調整するためには、20重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは7重量%以下である。

【0047】本発明に用いられるアクリルゴム粒子(A)は、前記单量体(A-1)~(A-4)を前記使用割合で、たとえば特開昭50-88169号公報や特開昭61-141746号公報に記載されている方法などの通常の乳化重合法により共重合させてえられるエマルジョンからううことができる。ただし、該乳化重合法に用いる乳化剤は、酸性領域でも乳化剤としての活性を失わないものであり、かかる乳化剤の例としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、パラフィンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホカク酸ナトリウムなどがあげられる。なお、たとえばオレイン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウムなどの長鎖脂肪酸のナトリウム塩は、酸性領域で乳化能を失うので好ましくない。また、該乳化剤の使用量にはとくに限定がなく、目的とするアクリルゴム粒子

(A) の粒子径などに応じて適宜調整すればよい。
 【0048】前記乳化重合法に用いる重合開始剤や、必要に応じて用いられる連鎖移動剤にはとくに限定がないが、重合開始剤や連鎖移動剤として反応性シリル基を有するものを用いたばあいには、分子鎖末端に反応性シリル基を有するアクリルゴム粒子(A)を製造することが

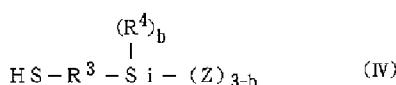


【0051】などがあげられる。

【0052】前記反応性シリル基を有する連鎖移動剤の代表例としては、たとえばメルカブトプロピルトリメトキシシラン、メルカブトプロピルジメトキシメチルシランなどの一般式(IV) :

【0053】

【化5】



【0054】(式中、R³は2価の有機基、R⁴は炭素数1~6の1価の炭化水素基、Zは炭素数1~6のアルコキシ基、bは0、1または2を示す)で表わされる化合物、一般式(V) :

【0055】

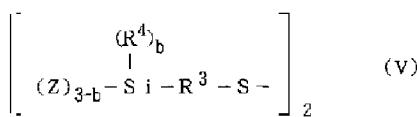
【化6】

できる。

【0049】前記反応性シリル基を有する重合開始剤の具体例としては、たとえば

【0050】

【化4】



【0056】(式中、R³は2価の有機基、R⁴は炭素数1~6の1価の炭化水素基、Zは炭素数1~6のアルコキシ基、bは0、1または2を示す)で表わされる化合物などがあげられる。

【0057】なお、前記一般式(IV)および一般式(V)において、R³を示す2価の有機基としては、たとえば炭素数1~18のアルキレン基などがあげられる。また、R⁴を示す炭素数1~6の1価の炭化水素基およびZを示す炭素数1~6のアルコキシ基としては、それぞれ一般式(I)中のR²およびXと同様のものがあげられる。

【0058】前記重合開始剤および連鎖移動剤を使用するばあい、その使用量にはとくに限定がなく、単量体(A-1)~(A-4)の種類などに応じて適宜調整すればよい。

【0059】かくしてえられるアクリルゴム粒子（A）は、前記単量体（A-1）、単量体（A-2）、単量体（A-3）および単量体（A-4）がランダム共重合したもののが、さらに単量体（A-2）や単量体（A-3）に存在する反応性基の一部によって架橋した構造を有しており、その物理的性質および化学的性質としては、従来のアクリルゴム弾性体の性質を保持し、なおかつ残存している反応性基が後述するシリコーンゴム形成成分（B）と反応しうる活性点となっている。

【0060】なお、アクリルゴム粒子（A）の粒子径は、前記乳化剤の使用量の増減などの通常の乳化重合技術を用いて制御することが可能であり、良好な耐衝撃性を発現する点から、20～1000nm、好ましくは40～500nmの範囲内であることが望ましい。

【0061】つぎに、前記のごとくえられるアクリルゴム粒子（A）を含むエマルジョンの存在下でシリコーンゴム形成成分（B）をグラフト重合（縮合重合）させる。

【0062】シリコーンゴム形成成分（B）は、前記オルガノシロキサン（B-1）を主原料とし、前記化合物（B-2）および必要に応じて前記化合物（B-3）からなり、アクリルゴム粒子（A）にグラフト重合してえられるシリコーンゴム鎖（B'）を形成し、アクリルゴム粒子（A）に、Tgが低く、かつ耐候性にすぐれた成分を導入して耐衝撃性および耐候性を改善するために用いるものである。

【0063】主原料の前記オルガノシロキサン（B-1）は、シリコーンゴム鎖（B'）の主骨格を構成するための成分である。

【0064】オルガノシロキサン（B-1）としては、直鎖状または分岐状のものを使用することが可能であるが、乳化重合系の適用可能性および経済性の点から、環状シロキサンが好ましい。かかる環状シロキサンの具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンなどの6～12員環の環状シロキサンがあげられる。また、2官能性のアルコキシランもかかるオルガノシロキサン（B-1）として用いることができ、その具体例としては、たとえばジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシランなどがあげられる。さらには、低分子オルガノシロキサンと2官能性のアルコキシランとを併用することもできる。これらオルガノシロキサン（B-1）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0065】前記化合物（B-2）は、シリコーンゴム鎖（B'）中に重合性不飽和基を導入し、後述するラジカル重合開始剤（C）によるラジカル反応によりシリコ

ーンゴム鎖（B'）を架橋させる架橋剤として作用し、ゴム弾性を発現させるための成分である。

【0066】化合物（B-2）の具体例としては、たとえばアクリルゴム粒子（A）を製造する際に用いられる単量体（A-3）と同じものがあげられる。なお、反応性シランがトリアルコキシシラン型であるものは、あらかじめある程度の架橋構造を形成させることができる。また、これらのはかにも、たとえばテトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、テトラメタクリロイルオキシプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサンなどの分子内に重合性不飽和基を有する環状シロキサンも用いることができる。これら化合物（B-2）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0067】前記化合物（B-3）は、アクリルゴム粒子（A）との親和性を付与するためや、後述するラジカル反応前にあらかじめある程度の架橋構造を形成させるための成分である。

【0068】化合物（B-3）の具体例としては、たとえばメチルブチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシランなどのジアルキルジアルコキシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの3官能、4官能のアルコキシランなどがあげられる。これら化合物（B-3）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0069】なお、本発明において、シリコーンゴム形成成分（B）として用いるオルガノシロキサン（B-1）、化合物（B-2）および化合物（B-3）の使用割合は、オルガノシロキサン（B-1）が80～99.9重量%、化合物（B-2）が0.1～10重量%および化合物（B-3）が0～15重量%であり、これらの合計が100重量%となるように調整する。また、オルガノシロキサン（B-1）が90～99.5重量%、化合物（B-2）が、0.5～5重量%および化合物（B-3）が0～5重量%であることが好ましい。

【0070】ここで、オルガノシロキサン（B-1）の量があまりにも少ないとあいには、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性が低くなるので、80重量%以上、好ましくは90重量%以上であり、またかかるオルガノシロキサン（B-1）の量があまりにも多いとあいには、他の化合物（B-2）および（B-3）の量が少なくなりすぎて、これらの化合物を用いた効果が発現されなくなるので、99.9重量%以下、好ましくは99.5重量%以下である。

【0071】また、化合物（B-2）の量があまりにも少ないとあいには、後述するラジカル反応によってほと

んど架橋せず、架橋密度が低すぎてゴムとして良好な性質を示さず、耐衝撃性が低い水準にとどまり、かつ成形体の外観も悪くなるので、0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%であり、またかかる化合物（B-2）の量があまりにも多いばあいには、逆にラジカル反応による架橋形成が進行しすぎ、架橋密度が高くなりすぎてやはり耐衝撃性が低下するので、10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

【0072】なお、化合物（B-3）は任意成分であるが、えられるシリコーン変性アクリルゴム粒子（E1）の耐衝撃性を適宜調整するためには、1.5重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

【0073】前記アクリルゴム粒子（A）へのシリコーンゴム形成成分（B）のグラフト重合は、たとえば前記オルガノシロキサン（B-1）、化合物（B-2）および必要に応じて用いられる化合物（B-3）の混合液をアクリルゴム粒子（A）を含むエマルジョンに一括添加し、ついで、系のpHをアルキルベンゼンスルホン酸や硫酸などで2~4に調整したのち、加熱するなどして行なうことができる。なお、前記混合液を一括添加したのち、一定時間攪拌してからpHを小さくしてもよく、またpHを小さくしたアクリルゴム粒子（A）を含むエマルジョンにシリコーンゴム形成成分（B）を逐次追加してもよい。

【0074】前記一括添加または逐次追加するばあい、シリコーンゴム形成成分（B）はそのままの状態または水および乳化剤と混合して乳化液とした状態のいずれもよいが、重合速度の面から、乳化状態で追加する方法を用いることが好ましい。

【0075】かかるグラフト重合の際のシリコーンゴム形成成分（B）の使用量は、製造効率および耐衝撃性の発現を考慮して決定されるが、かかるシリコーンゴム形成成分（B）の使用量があまりにも少ないばあいには、重合転化率が低くなり、未反応のシリコーンゴム形成成分（B）が多く残存して製造効率が低下するので、アクリルゴム粒子（A）100部に対して45部以上、好ましくは60部以上、さらに好ましくは100部以上であり、またあまりにも多いばあいには、シリコーンゴム形成成分（B）をそのままの状態でアクリルゴム粒子（A）を含むエマルジョンに添加したとき、シリコーンゴム形成成分（B）が相分離して重合効率が低下し、シリコーンゴム形成成分（B）を乳化して添加したときは、シリコーンゴムのみからなる粒子が生成して耐衝撃性が低下するので、アクリルゴム粒子（A）100部に対して500部以下、好ましくは500部以下、さらに好ましくは400部以下である。

【0076】前記グラフト重合過程で生成したシリコーンゴム鎖（B'）は、前記オルガノシロキサン（B-1）、化合物（B-2）および必要に応じて用いられる化合物（B-3）がランダム共重合し、その末端の一部

はアクリルゴム粒子（A）の側鎖に存在する反応性シリル基にグラフトして化学的に結合しており、さらにシリコーンゴム鎖（B'）中に重合性不飽和基が導入されている。なお、前記化合物（B-3）として、3官能、4官能のアルコキシランを用いたばあいには、シリコーンゴム鎖（B'）は一部網目構造を形成している。

【0077】つぎに、充分に架橋結合したシリコーンゴム鎖（B'）がグラフトしている本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子（E1）は、前記のごとく製造されるアクリルゴム粒子（A'）を含むエマルジョンの存在下でラジカル重合開始剤（C）を用いてシリコーンゴム鎖（B'）中に導入されている重合性不飽和基をラジカル反応により架橋させることにより製造される。

【0078】前記ラジカル重合開始剤（C）は、前記アクリルゴム粒子（A'）に存在しているシリコーンゴム鎖（B'）中の重合性不飽和基間でラジカル反応をさせ、架橋構造を形成させるための成分である。

【0079】ラジカル重合開始剤（C）としては、通常のラジカル反応で用いられている重合開始剤を使用することができる。かかるラジカル重合開始剤（C）の具体例としては、たとえばクメンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、過硫酸カリウム、tert-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの有機過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物；有機過酸化物／硫酸第一鉄／グルコース／ピロリン酸ナトリウム、有機過酸化物／硫酸第一鉄／デキストロース／ピロリン酸ナトリウム、有機過酸化物／硫酸第一鉄／ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート／エチレンジアミン酢酸塩などのレッドクス系重合開始剤などがあげられる。

【0080】かかるラジカル反応の際のラジカル重合開始剤（C）の使用量は、ラジカル反応を充分に進行させ、充分な架橋構造が形成されるようにするためには、シリコーンゴム形成成分（B）100部に対して0.05部以上、好ましくは0.1部以上であり、またかかるラジカル重合開始剤（C）の量が多くなりすぎると、ラジカル反応性基とラジカル重合開始剤（C）とのあいだの反応しか起こらなくなり、架橋しにくくなるので、シリコーンゴム形成成分（B）100部に対して20部以下、好ましくは10部以下である。

【0081】ラジカル反応による架橋は、前記のごとく製造されるアクリルゴム粒子（A'）を含むエマルジョンの存在下で前記ラジカル重合開始剤（C）を添加して行なう。かかるラジカル反応の反応温度は、40~120°C程度であることが好ましい。前記ラジカル重合開始剤（C）は、反応系の温度が前記反応温度に到達したのちに添加することもできるし、40°C程度以下の温度で

ラジカル重合開始剤(C)を反応系に添加し、攪拌しながら40~120℃程度まで昇温して反応を行なうことができる。なお、前記のごとく製造されるアクリルゴム粒子(A')を含むエマルジョンのpHは、ラジカル反応前または重合後のいずれかの段階で中性にすることが好ましい。

【0082】このラジカル反応による架橋構造形成過程では、明らかではないが、末端の一部がアクリルゴム粒子(A)の側鎖に存在する反応性シリル基にグラフトして化学的に結合しているシリコーンゴム鎖(B')に存在する重合性不飽和基が、ラジカル重合開始剤(C)によってラジカル反応して架橋し、その際、シリコーンゴム鎖(B')中の一部の重合性不飽和基は、アクリルゴム粒子(A)の単量体(A-2)に由来する重合性不飽和基とも反応して新たにグラフトすると考えられる。

【0083】また、このラジカル反応においては、ラジカル重合開始剤(C)の種類や量に応じてシリコーンゴム中に重合性不飽和基を残存させることもできる。

【0084】かくして充分に架橋結合したシリコーンゴム鎖(B')がグラフトしている本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)を製造することができる。

【0085】なお、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)は、そのシリコーンゴム含有量が30重量%以上のものであり、好ましくは32重量%以上のものである。

【0086】つぎに、本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(以下、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)という)は、(A)単量体(A-1)65~99.8重量%、単量体(A-2)0.1~5重量%、単量体(A-3)0.1~10重量%および単量体(A-4)0~20重量%(ただし、これら単量体(A-1)、単量体(A-2)、単量体(A-3)および単量体(A-4)の合計は100重量%である)を由来する重合性不飽和基を活性点として、アクリルゴム形成成分(D)がグラフト重合している。なお、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)中に化合物(B-2)が残存しているばあいは、これも活性点となる。

【0087】シリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、充分に架橋結合したシリコーンゴム鎖(B')が共有結合によりアクリルゴム粒子(A)に導入されていることに最大の特徴があり、またシリコーンゴム鎖(B')を導入したのちにアクリルゴム形成成分(D)がグラフト重合されているので、明らかではないが、たとえばアクリルゴム中にシリコーンゴムが微細に分散したような構造を有しているなどと考えられる。

【0088】シリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)中に存在している単量体(A-2)に由来する重合性不飽和基を活性点として、アクリルゴム形成成分(D)がグラフト重合している。なお、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)中に化合物(B-2)が残存しているばあいは、これも活性点となる。

【0089】シリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、充分に架橋結合したシリコーンゴム鎖(B')が共有結合によりアクリルゴム粒子(A)に導入されていることに最大の特徴があり、またシリコーンゴム鎖(B')を導入したのちにアクリルゴム形成成分(D)がグラフト重合されているので、明らかではないが、たとえばアクリルゴム中にシリコーンゴムが微細に分散したような構造を有しているなどと考えられる。

【0090】さらに、前記のごとき構造を有していることにより、明らかではないが、本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、たとえば耐衝撃性の発現に大きく寄与していることも考えられる。

【0091】本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)の構造を以下にさらに具体的に説明する。式(VI)：

【0092】
【化7】

により架橋させ、さらに、(D)(D-1)アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4~12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体(以下、単量体(D-1)ともいう)75~99.9重量%、(D-2)分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体(以下、単量体(D-2)ともいう)0.1~5重量%ならびに(D-3)該単量体(D-1)および単量体(D-2)と共重合可能な重合性不飽和基を有する単量体(以下、単量体(D-3)ともいう)0~20重量%(ただし、これら単量体(D-1)、単量体(D-2)および単量体(D-3)の合計は100重量%である)からなるアクリルゴム形成成分(以下、アクリルゴム形成成分(D)ともいう)をグラフト重合させた、架橋シリコーンゴムと未架橋シリコーンゴムとの合計含有量が50重量%以下のものである。

【0093】すなわち、本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、前記本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)を含むエマルジョンの存在下でアクリルゴム形成成分(D)をグラフト重合させてえられる、シリコーンゴム含有量が低いゴム粒子である。

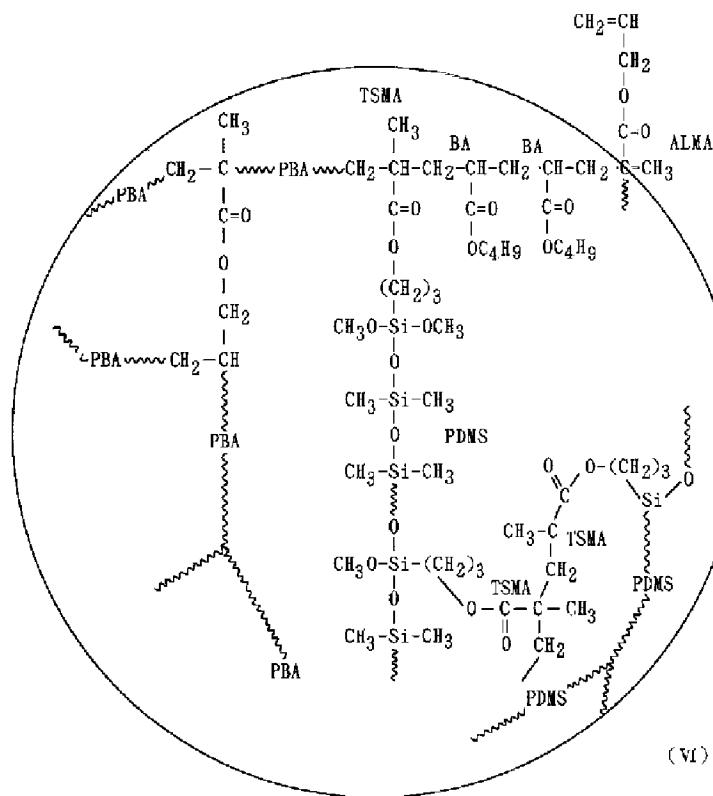
【0094】シリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)中に存在している単量体(A-2)に由来する重合性不飽和基を活性点として、アクリルゴム形成成分(D)がグラフト重合している。なお、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)中に化合物(B-2)が残存しているばあいは、これも活性点となる。

【0095】シリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、充分に架橋結合したシリコーンゴム鎖(B')が共有結合によりアクリルゴム粒子(A)に導入されていることに最大の特徴があり、またシリコーンゴム鎖(B')を導入したのちにアクリルゴム形成成分(D)がグラフト重合されているので、明らかではないが、たとえばアクリルゴム中にシリコーンゴムが微細に分散したような構造を有しているなどと考えられる。

【0096】さらに、前記のごとき構造を有していることにより、明らかではないが、本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、たとえば耐衝撃性の発現に大きく寄与していることも考えられる。

【0097】本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)の構造を以下にさらに具体的に説明する。式(VI)：

【0098】
【化8】



【0093】は、本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子（E2）の一実施態様の構造の一部を示したものである。式（VI）において、実線の円はシリコーン変性アクリルゴム粒子（E1）の輪郭を、また波線はそれぞれの単量体からえられる重合体鎖をいずれも模式的に示しており、またBAはアクリル酸n-ブチル、ALMAはメタクリル酸アリル、TSMAはアーメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、PBAはポリアクリル酸n-ブチル、PDMSはポリジメチルシロキサンを示す。

【0094】シリコーン変性アクリルゴム粒子（E2）は、まずBAを主体としてこれとALMA、TSMAが共重合してアクリルゴム粒子（A）が形成され、つぎにTSMAのトリメトキシシリル基を活性点としてたとえばヘキサトリメチルシクロトリシロキサンとTSMAとがグラフト共重合してメタクリロイルオキシ基を有するシリコーンゴム鎖（B'）が導入され、ついでラジカル反応による架橋反応を行なうことにより、シリコーンゴム鎖（B'）の架橋が形成され、さらにALMAのアリル基を活性点としてBAなどのアクリルゴム形成成分（D）がグラフト重合（ただし、このアクリルゴム形成成分（D）のグラフト重合によりえられる重合体鎖は式（VI）には示されていない）してえられる構造を有している。

【0095】前記アクリルゴム形成成分（D）は、前記単量体（D-1）、単量体（D-2）および単量体（D-3）からなり、シリコーン変性アクリルゴム粒子（E

1）中のアクリルゴム粒子（A）（および／または、架橋結合したシリコーンゴム鎖（B'）に重合性不飽和基が残存しているばあいは、シリコーンゴム形成成分（B））にグラフトし、シリコーンゴム形成成分（B）の重合転化率を低下させずにシリコーン変性アクリルゴム粒子（E2）中の架橋したシリコーンゴム鎖（B'）の量を調節するための成分である。したがって、架橋したシリコーンゴム鎖（B'）の割合が高いシリコーン変性アクリルゴム粒子をえようとするばあいには、かかるアクリルゴム形成成分（D）は用いなくてもよい。すなわち、架橋したシリコーンゴム鎖（B'）を含むシリコーンゴムの含有量がシリコーン変性アクリルゴム粒子（E2）の50重量%以下、好ましくは48重量%以下となるようにするばあいにアクリルゴム形成成分（D）が用いられる。

【0096】前記単量体（D-1）、単量体（D-2）および単量体（D-3）としては、たとえばアクリルゴム粒子（A）の製造に用いられる前記単量体（A-1）、単量体（A-2）および単量体（A-4）と同じものをそれぞれ例示することができる。

【0097】なお、本発明において、アクリルゴム形成成分（D）として用いる単量体（D-1）～（D-3）の使用割合は、単量体（D-1）が75～99.9重量%、単量体（D-2）が0.1～5重量%および単量体（D-3）が0～20重量%であり、これらの合計が100重量%となるように調整する。また、単量体（D-1）が85～99.8重量%、単量体（D-2）が0.

2~5重量%および单量体(D-3)が0~10重量%であることが好ましく、单量体(D-1)が90~99.7重量%、单量体(D-2)が0.3~3重量%および单量体(D-3)が0~7重量%であることがさらに好ましい。

【0098】ここで、单量体(D-1)の量があまりにも少ないとあいには、ゴム弾性が低下して耐衝撃性が低下するので、75重量%以上、好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上であり、またかかる单量体(D-1)の量があまりにも多いとあいには、他の单量体(D-2)および(D-3)の量が少なすぎて、これらの单量体を用いた効果が発現されなくなるので、99.9重量%以下、好ましくは99.8重量%以下、さらに好ましくは99.7重量%以下である。

【0099】また、单量体(D-2)の量があまりにも少ないとあいには、架橋密度が低すぎて耐衝撃性が低下するので、0.1重量%以上、好ましくは0.2重量%以上、さらに好ましくは0.3重量%以上であり、またかかる单量体(D-2)の量があまりにも多いとあいには、逆に架橋密度が高くなりすぎてやはり耐衝撃性が低下するので、5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。

【0100】なお、单量体(D-3)は任意成分であるが、えられるシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)の屈折率および耐衝撃性を適宜調整するためには、20重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは7重量%以下である。

【0101】本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)を含むエマルジョンの存在下で、たとえば前記アクリルゴム粒子(A)をうる際に行なわれる方法などの通常の乳化重合法により製造することができる。なお、このとあい、前記アクリルゴム粒子(A)をうるための重合のとあいと異なり、長鎖脂肪酸のナトリウム塩などの脂肪酸アルカリ金属塩も乳化剤として使用することができる。

【0102】アクリルゴム形成成分(D)をグラフト重合させる際のかかるアクリルゴム形成成分(D)の使用量は、耐衝撃性の発現を考慮し、えられるシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)のシリコーンゴム含有量が50重量%以下、好ましくは48重量%以下となるよう適宜調整される。

【0103】かくしてえられる本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、たとえば前記式(VI)で表わされる構造を有している。すなわち、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)は、前記单量体(A-1)および单量体(D-1)の重合体からなる主鎖を骨格とし、前記单量体(A-2)および单量体(D-2)と反応して架橋した網目構造を有している。この单量体(A

-2)および单量体(D-2)は、その不飽和結合のすべてが重合に関与しているわけではなく、その一部は側鎖に不飽和結合を有した形で前記主鎖からなる骨格中に存在し、たとえば後述するシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子をうる際のビニル系单量体のグラフト重合の活性点ともなる。また、前記单量体(A-3)も前記主鎖からなる骨格の一部として共重合されている。さらに、前記单量体(A-3)に由来し、側鎖に存在する反応性シリル基とシリコーンゴム鎖(B')とのあいだに化学結合が存在している。

【0104】また、シリコーンゴム鎖(B')は、オルガノシロキサンを骨格とし、前記化合物(B-2)に由来する重合性不飽和基間のラジカル反応により架橋点が形成され、網目構造を有する。

【0105】すなわち、本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)およびシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)(以下、これらをあわせてシリコーン変性アクリルゴム粒子(E)という)には、アクリルゴム粒子(A)自体の網目構造とシリコーンゴム鎖(B')による網目構造とが同時に存在し、アクリルゴム粒子(A)とシリコーンゴム鎖(B')とのあいだには化学結合が存在している。

【0106】したがって、本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E)中の有機溶剤によるゲル含量は、通常85重量%以上である。

【0107】なお、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(E)の粒子径は、良好な耐衝撃性を発現するという点から、30~1200nm程度、好ましくは50~800nm程度の範囲内であることが望ましい。

【0108】かくしてえられるシリコーン変性アクリルゴム粒子(E)にビニル系单量体(以下、ビニル系单量体(F)ともいう)をグラフト重合させることにより、本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(以下、グラフト共重合体粒子(G)ともいう)が製造される。

【0109】前記ビニル系单量体(F)は、たとえば後述する熱可塑性樹脂組成物をうる際に、熱可塑性樹脂とグラフト共重合体粒子(G)とをブレンドするばあい、熱可塑性樹脂との相溶性を確保し、熱可塑性樹脂中にグラフト共重合体粒子(G)をより均一に分散させる目的で、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E)にグラフトされるものである。

【0110】ビニル系单量体(F)の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル单量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系单量体；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系单量体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシル、アクリル酸ヒドロキシエチルなどのアクリル酸系单量体；メタクリル酸、メタクリ

ル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸系单量体などがあげられる。これらビニル系单量体(F)は单独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0111】前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(E)にビニル系单量体(F)をグラフト重合させる方法にはとくに限定がなく、通常の乳化重合法を採用することができる。該乳化重合によってえられるグラフト共重合体粒子(G)のエマルジョンは、たとえば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩により凝固させたのち、脱水乾燥してグラフト共重合体粒子(G)からなる粉末として回収することができる。

【0112】本発明のグラフト共重合体粒子(G)におけるシリコーン変性アクリルゴム粒子(E)とビニル系单量体(F)との割合は、耐衝撃性の発現を考慮して決定され、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E)の量が5～95重量%であり、ビニル系单量体(F)の量が95～5重量%であることが好ましく、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E)の量が15～85重量%であり、ビニル系单量体(F)の量が85～15重量%であることがさらに好ましい。

【0113】なお、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(E)の量があまりにも少ないと、すなわちビニル系单量体(F)の量があまりにも多いと、ゴム成分の含有量が少なくなりすぎて充分な耐衝撃性が発現されなくなる傾向があるので、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E)の量が、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上、すなわちビニル系单量体(F)の量が、好ましくは95重量%以下、さらに好ましくは85重量%以下である。また、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E)の量があまりに多いと、すなわちビニル系单量体(F)の量があまりにも少ないと、グラフトする单量体の量が少なく、熱可塑性樹脂と配合したときにマトリックス樹脂である該熱可塑性樹脂との相溶性がわるくなり、やはり耐衝撃性が低下する傾向があるので、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E)の量が、好ましくは95重量%以下、さらに好ましくは85重量%以下、すなわちビニル系单量体(F)の量が、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上である。

【0114】かくしてえられるグラフト共重合体粒子(G)は、たとえば耐衝撃性改質剤として有用であるので、各種の熱可塑性樹脂(以下、熱可塑性樹脂(H)ともいう)に配合することにより、耐衝撃性が改善された本発明の熱可塑性樹脂組成物(以下、熱可塑性樹脂組成物(I)ともいう)を製造することができる。

【0115】前記熱可塑性樹脂(H)としては、たとえばポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレンーアクリロ

ニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリフェニレンエーテルーポリスチレン複合体などが好ましく例示される。これら熱可塑性樹脂(H)は单独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0116】熱可塑性樹脂(H)とグラフト共重合体粒子(G)との配合割合は、成形品の物性がバランスよくえられるように適宜決定すればよいが、耐衝撃性を充分に向上させるためには、グラフト共重合体粒子(G)の量が熱可塑性樹脂(H)100部に対して2部以上、好ましくは5部以上であり、また熱可塑性樹脂の特性を維持するためには、グラフト共重合体粒子(G)の量が熱可塑性樹脂(H)100部に対して150部以下、好ましくは120部以下である。

【0117】本発明の熱可塑性樹脂組成物(I)をうる方法としては、たとえば、熱可塑性樹脂(H)と耐衝撃性改質剤としてのグラフト共重合体粒子(G)とを、たとえばヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどを用いて粉末同士、粉末とペレット、粉末とフレークなどの形態で混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどを用いて溶融混練する方法などがあげられる。

【0118】なお、このとき、通常の熱可塑性樹脂組成物に用いられる、たとえば可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、ガラス纖維、充填剤、高分子加工助剤などの配合剤を適宜配合することができる。

【0119】また、その耐衝撃性が改善されるべき熱可塑性樹脂(H)が乳化重合法で製造されるばあいには、該熱可塑性樹脂(H)とグラフト共重合体粒子(G)とを、いずれもエマルジョンの状態でブレンドしたのち、共凝固することで熱可塑性樹脂組成物(I)をうることも可能である。

【0120】かくしてえられる熱可塑性樹脂組成物(I)の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる、たとえば射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などの成形法があげられる。

【0121】本発明の熱可塑性樹脂組成物(I)は、前記したように、すぐれた耐衝撃性改質剤として作用するグラフト共重合体粒子(G)が配合されたものであるので、これからえられる成形品は、従来のグラフト共重合体粒子を配合したものに比べて、耐衝撃性、耐候性および成形外観にすぐれている。

【0122】

【実施例】つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定され

るものではない。

【0123】なお、以下の実施例および比較例において、各物性および特性の測定は、それぞれ以下の方法にしたがって行なった。

【0124】〔アイソット衝撃強度〕ASTM D-256に記載の方法に準拠して、0°Cおよび23°Cでノッチ付き1/4インチバーにて測定した。

【0125】なお、サンシャインウェザオメーターで500時間または2000時間暴露したのちの試験片についても同様にして測定した。

【0126】〔ゲル含量〕試料を室温にて攪拌下、トルエンに24時間浸漬し、12000 rpmにて60分間遠心分離して試料中のトルエン不溶分の重量分率を測定した。

【0127】〔平均粒子径〕動的光散乱法により粒子径を測定し、リーズ・アンド・ノースラップ社(Leeds&Northrup)製のMICROTRAC UPA: MODEL 9230を用いて体積平均粒子径を求めた。

【0128】〔重合転化率〕

(イ) アクリルゴム粒子(A)

固形成分(A)を含むエマルジョンを120°Cの熱風乾燥器にて1時間乾燥させて固形成分(A)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0129】重合転化率(重量%) = { (固形成分(A)量) / (仕込み単量体(A-1)~(A-4)量) } × 100

【0130】(ロ)シリコーンゴム形成成分(B)

固形成分(A)および(B)(固形成分(A+B))を含むエマルジョンを前記(イ)と同様にして乾燥させて固形成分(A+B)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0131】重合転化率(重量%) = { (固形成分(A+B)量 - 固形成分(A)量) / (仕込みシリコーンゴム形成成分(B)量) } × 100

【0132】(ハ)シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)

ラジカル重合開始剤(C)による架橋反応後の固形成分(A+B+C)を含むエマルジョンを前記(イ)と同様にして乾燥させて固形成分(A+B+C)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0133】重合転化率(重量%) = { (固形成分(A+B+C)量) / (仕込み単量体(A-1)~(A-4)量 + 仕込みシリコーンゴム形成成分(B)量 + 仕込みラジカル重合開始剤(C)量) } × 100

【0134】(ニ)アクリルゴム形成成分(D)

固形成分(A+B+C)および(D)(固形成分(A+B+C+D))を含むエマルジョンを前記(イ)と同様にして乾燥させて固形成分(A+B+C+D)量を求め、

成分

純水

以下の式に基づいて算出した。

【0135】重合転化率(重量%) = { (固形成分(A+B+C+D)量 - 固形成分(A+B+C)量) / (仕込みアクリルゴム形成成分(D)量) } × 100

【0136】(ホ)シリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)

前記(ニ)と同様にして固形成分(A+B+C+D)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0137】重合転化率(重量%) = { (固形成分(A+B+C+D)量) / (仕込み単量体(A-1)~(A-4)量 + 仕込みシリコーンゴム形成成分(B)量 + 仕込みラジカル重合開始剤(C)量 + 仕込みアクリルゴム形成成分(D)量) } × 100

【0138】(ヘ)ビニル系単量体(F)

固形成分(E)および(F)(固形成分(E+F))を含むエマルジョンを前記(イ)と同様にして乾燥させて固形成分(E+F)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0139】重合転化率(重量%) = { (固形成分(E+F)量 - 固形成分(E)量) / (仕込みビニル系単量体(F)量) } × 100

【0140】〔シリコーンゴム含有量〕仕込み各成分量および各成分の重合転化率から、以下の式に基づいて算出した。

【0141】(イ)シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1)

シリコーンゴム含有量(重量%) = { (仕込みシリコーンゴム形成成分(B)量 × シリコーンゴム形成成分(B)の重合転化率) / [(仕込みシリコーンゴム形成成分(B)量 × シリコーンゴム形成成分(B)の重合転化率) + (仕込み単量体(A-1)~(A-4)量 × アクリルゴム粒子(A)の重合転化率)] } × 100

(ロ)シリコーン変性アクリルゴム粒子(E2)

シリコーンゴム含有量(重量%) = { (仕込みシリコーンゴム形成成分(B)量 × シリコーンゴム形成成分(B)の重合転化率) / [(仕込みシリコーンゴム形成成分(B)量 × シリコーンゴム形成成分(B)の重合転化率) + (仕込み単量体(A-1)~(A-4)量 × アクリルゴム粒子(A)の重合転化率) + (仕込みアクリルゴム形成成分(D)量 × アクリルゴム形成成分(D)の重合転化率)] } × 100

【0142】実施例1

(1)シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1-1)の製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5つ口フラスコに、以下の成分を一括して仕込んだ。

【0143】

量(部)

250

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)	0.05
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS)	0.2
硫酸第一鉄	0.0025
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA)	0.01

つぎに、系をチッ素ガス置換しながら40°Cに昇温し、以下の成分の混合物を4時間かけて追加し、追加終了後1時間後重合を行ない、重合を完結してアクリルゴム粒子 (A) をえた。重合転化率は99.5重量%であつ

た。なお、重合途中、1、2および3時間目にSDBS 0.2部をそれぞれ追加した。このアクリルゴム粒子 (A) の平均粒子径は210nmであった。

【0144】

成分	量 (部)
アクリル酸n-ブチル (BA)	50
メタクリル酸アリル (ALMA)	0.25
γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (TSMA)	0.5
クメンハイドロパーオキサイド (CHP)	0.1

別に、シリコーンゴム原料 (シリコーンゴム形成成分 (B)) として以下の成分の混合液をホモミキサーで10000rpmで10分間攪拌し、エマルジョンを調製

成分	量 (部)
純水	90
SDBS	0.7
オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)	50
γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシジメチルシラン (DSMA)	1

前記シリコーンゴム原料のエマルジョンを前記アクリルゴム粒子 (A) を含むエマルジョンに一括追加した。系を約30分間かけて80°Cに昇温したのち、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) 1部を添加した。80°Cで6時間反応させたのち、25°Cに冷却して20時間保持した。シリコーンゴム原料の重合転化率は86.2重量%であった。系のpHを水酸化ナトリウム水溶液で7.6に戻し、固体分濃度が21.9重量%で、平均粒子径が240nmの粒子を含むエマルジョンをえた。

【0146】つぎに、前記エマルジョンを40°Cに昇温し、チッ素ガス気流下で攪拌しながらCHP 0.3部を仕込み、20分間攪拌したのち、純水5部、SFS 0.1部、硫酸第一鉄0.0025部およびEDTA

0.01部を添加し、1時間反応を行なってシリコーン変性アクリルゴム粒子 (E1-1) を含むエマルジョンをえた。このエマルジョンの固体分濃度は21.6重量%であり、シリコーン変性アクリルゴム粒子 (E1-1) の平均粒子径は240nm、ゲル含量は97.1重量%、重合転化率は92.8重量%、シリコーンゴム含有量は46.5重量%であった。

【0147】(2) シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (G-1) の製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5つ口フラスコに、以下の成分を一括して仕込んだ。

【0148】

成分	量 (部)
純水	240
シリコーン変性アクリルゴム粒子 (E1-1) (固体分)	20

子 (G-1) をえた。このシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (G-1) の平均粒子径は400nmであった。

【0149】

成分	量 (部)
スチレン (St)	56
アクリロニトリル (AN)	24
t-ドデシルメルカプタン (t-DM)	0.4

【0150】比較例1

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (E'1-1)

の製造

実施例1において、シリコーンゴム原料のDSMAのか

わりにテトラエトキシシランを用いたほかは実施例1と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム粒子(E'1-1)の調製を行なった(従来法)。えられたエマルジョンの固体分濃度は21.6重量%であり、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E'1-1)の平均粒子径は245nm、シリコーンゴム含有量は46.2重量%、ゲル含量は92.0重量%であった。かかるゲル含量は、実施例1のものと比べて低いものである。

【0151】(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-1)の製造

実施例1において、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1-1)のかわりにシリコーン変性アクリルゴム粒子(E'1-1)を用いたほかは実施例1と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-1)をえた。このシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-1)の平均粒子径は410nmであった。

【0152】比較例2

(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-2)の製造

実施例1において、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1-1)のかわりに平均粒子径が290nmのポリブタジエンゴムを用いたほかは実施例1と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-2)をえた。このシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-2)の平均粒子径は480nmであった。

【0153】つぎに、実施例1および比較例1~2でえられたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体

成分	量(部)
初期仕込	
純水	240
シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1-1)(固体分)	70
SFS	0.4
硫酸第一鉄	0.0025
EDTA	0.01
追加成分	
St	21
AN	9
CHP	0.4

【0158】比較例3

(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-3)の製造実施例2において、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1-1)のかわりにシリコーン変性アクリルゴム粒子(E'1-1)を用いたほかは実施例2と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-3)をえた。このシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-3)の平均粒子径は265nmであった。

【0159】比較例4

粒子のエマルジョンに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、脱水乾燥してグラフト共重合体粒子からなる粉末をえた。

【0154】えられた粉末にフェノール系安定剤(AO-20(商品名)、旭電化工業(株)製)0.2部およびエチレンビスステアリルアミド0.5部を配合し、押出機で溶融混練してペレットを製造した。

【0155】このペレットを用いて射出成形法でアイゾット試験片を作製し、アイゾット衝撃強度を測定した。また、耐候性を調べるためのサンシャインウエザオメーターでの照射500時間後の試験片についてもアイゾット衝撃強度を測定した。さらに、射出成形法で作製した100mm×100mm×2mmの成形体を目視にて観察し、その外観を評価した。これらの結果を表1に示す。

【0156】実施例2

(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-2)の製造

実施例1でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子(E1-1)を用い、以下に示す処方でシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-2)を調製した。なお、重合温度は60°Cで、追加成分は3時間かけて追加し、さらに1時間攪拌を続けて重合を完了し、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-2)をえた。このシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-2)の平均粒子径は260nmであった。

【0157】

(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-4)の製造実施例2において、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1-1)のかわりに平均粒子径が220nmのポリブタジエンゴムを用いたほかは実施例2と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-4)をえた。このシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-4)の平均粒子径は240nmであった。

【0160】つぎに、実施例2および比較例3~4でえられたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体

粒子のエマルジョンと、別途乳化重合で製造した α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体のエマルジョンとを、樹脂中のゴム含量が18重量%となるようにエマルジョン状態で混合したのち、凝固、脱水乾燥して粉末をえた。

【0161】えられた粉末にフェノール系安定剤(AO-20(商品名)、旭電化工業(株)製)0.2部およびエチレンビスステアリルアマイド0.5部を配合し、押出機で溶融混練してペレットを製造した。

【0162】このペレットを用いて射出成形法でアイソット試験片を作製し、アイソット衝撃強度を測定した。

また、耐候性を調べるためのサンシャインウエザオメーターでの照射500時間後の試験片についてもアイソット衝撃強度を測定した。さらに、射出成形法で作製した100mm×100mm×2mmの成形体を目視にて観察し、その外観を評価した。これらの結果を表1に示す。

【0163】なお、表1および後述する表3中の成形体の外観の評価は、表面状態が良好であるばあいを○、表面に黒すじ模様があるばあいを×で示した。

【0164】

【表1】

表 1

実施例 番号	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) (23°C)		成形体の 外観
	照射前	照射後	
1	30	25	○
比較例 1	29	26	×
2	31	18	○
2	14	10	○
比較例 3	15	8	×
4	14	5	○

【0165】表1に示された結果から、いわゆるABS樹脂や耐熱ABS樹脂のポリブタジエンゴム粒子のかわりに本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(E1-1)を用いた実施例1~2のばあいには、ポリブタジエンゴム粒子を用いたばあい(比較例2、4)または従来法によってえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子(E'1-1)を用いたばあい(比較例1、3)よりも、その外観、耐衝撃性および耐候性においてバランスがとれた成形体がえられることがわかる。

【0166】実施例3~5および比較例5

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子(E1-2)~

(E1-4)および(E'1-2)の製造

実施例1において、各成分の種類および量を表2に示すように変更したほかは実施例1と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム粒子(E1-2)~(E1-4)および(E'1-2)を製造した。

【0167】前記シリコーン変性アクリルゴム粒子を用いる際の重合転化率、ならびにえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子の平均粒子径、ゲル含量およびシリコーンゴム含有量をあわせて表2に示す。

【0168】

【表2】

表 2

実施例 番号	成 分 (部)							重合転化率 (重量%)			シリコーン変性アクリルゴム粒子			
	アクリルゴム粒子 (A) 用単量体			シリコーンゴム 形成成分 (B)		ラジカル 重合開始剤		(イ)	(ロ)	(ハ)	平均粒子径 (nm)	ゲル含量 (重量%)	シリコーン ゴム含有量 (重量%)	略号
	BA	ALMA	TSMA	D4	DSMA	TSMA	(C) (CHP)							
3	60	0.6	0.3	40	0.8	—	0.3	99.2	80.2	91.6	242	97.2	35.1	(E1-2)
4	20	0.2	0.3	80	1.6	—	0.2	99.0	85.1	87.9	240	95.1	77.0	(E1-3)
5	50	0.5	0.3	50	—	0.5	0.3	99.5	84.2	91.9	244	96.7	45.8	(E1-4)
比較例 5	60	0.6	0.3	40	0.03	—	0.3	99.3	80.5	91.8	240	71.5	34.7	(E'-1-2)

【0169】表2に示された結果から、シリコーンゴム形成成分 (B) のDSMAの量が0.1部未満であるシリコーン変性アクリルゴム粒子 (E1'-2) は、そのゲル含量が低いものであることがわかる。

【0170】(2) シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (G-3) ~ (G-5) および (G'-5) の製造

実施例1において、シリコーン変性アクリルゴム粒子 (E1-1) のかわりにシリコーン変性アクリルゴム粒

子 (E1-2) ~ (E1-4) および (E'-1-2) を用いたほかは実施例1と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (G-3) ~ (G-5) および (G'-5) の調製ならびに試験片および成形体の作製を行ない、アイソット衝撃強度および外観を調べた。これらの結果を表3に示す。

【0171】

【表3】

表 3

実施例 番号	シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子		アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) (23°C) (照射前)	成形体の 外観
	略号	平均粒子径 (nm)		
3	(G-3)	400	29	○
4	(G-4)	400	32	○
5	(G-5)	408	30	○
比較例 5	(G'-5)	402	24	×

【0172】表3に示された結果から、シリコーンゴム形成成分 (B) のDSMAの量が0.1部未満であるシリコーン変性アクリルゴム粒子を用いてえられた成形体は、その外観および耐衝撃性がわるいことがわかる。

【0173】実施例6

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (E2-1) の

成分	量 (部)
純水	80
SDBS	0.14
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.0025
EDTA	0.01

つぎに、系をチッ素ガス置換しながら40°Cに昇温し、以下の成分の混合物を1時間かけて追加し、追加終了後1時間後重合を行ない、重合を完結してアクリルゴム粒

製造
搅拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5つ口フラスコに、以下の成分を一括して仕込んだ。

【0174】

子 (A) をえた。重合転化率は99.2重量%であった。なお、追加終了時にSDBS 0.07部を追加した。このアクリルゴム粒子 (A) の平均粒子径は100

nmであった。

成分	量(部)
BA	1.0
ALMA	0.05
TSMA	0.2
CHP	0.02

別に、シリコーンゴム原料(シリコーンゴム形成成分(B))として以下の成分の混合液をホモミキサーで10000 rpmで10分間攪拌し、エマルジョンを調製

成分	量(部)
純水	3.6
SDBS	0.3
D4	2.0
DSMA	0.2

前記シリコーンゴム原料エマルジョンを前記アクリルゴム粒子(A)を含むエマルジョンに一括追加した。系を約30分間かけて80°Cに昇温したのち、DBSA 0.8部を添加した。80°Cで6時間反応させたのち、25°Cに冷却して20時間保持した。シリコーンゴム原料の重合転化率は84.1重量%であった。系のpHを水酸化ナトリウム水溶液で7.6に戻し、固形分濃度が19.1重量%で、平均粒子径が130 nmの粒子を含むエマルジョンをえた。

【0177】つぎに、前記エマルジョンを40°Cに昇温し、チッ素ガス気流下で攪拌しながらCHP 0.2部を仕込み、20分間攪拌したのち、純水5部、SFS 0.2部、硫酸第一鉄0.0025部およびEDTA

成分	量(部)
BA	7.0
ALMA	0.35
CHP	0.16

(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-6)の製造
攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹込口、单量体追加口

成分	量(部)
純水	22.0
シリコーン変性アクリルゴム粒子(E-2-1)(固形分)	7.0
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.0025
EDTA	0.01

ついで、これに以下の成分を45°Cで2時間かけて追加し、追加終了後も30分間攪拌を続けて重合を完了させ、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒

成分	量(部)
メタクリル酸メチル(MMA)	3.0
CHP	0.1

なお、MMAの重合転化率は99.6重量%であり、エマルジョンの固形分濃度は31.3重量%であった。また、このシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-6)の平均粒子径は200 nmであった。

【0175】

成分	量(部)
BA	1.0
ALMA	0.05
TSMA	0.2
CHP	0.02

した。

【0176】

成分	量(部)
純水	3.6
SDBS	0.3
D4	2.0
DSMA	0.2

0.01部を添加し、1時間反応を行なった。つぎに、これに純水150部を加え、以下の成分を40°Cで5時間かけて追加し、追加終了後も30分攪拌を続けて重合を完了させ、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E-2-1)を含むエマルジョンをえた。なお、このときのアクリルゴム原料(アクリルゴム形成成分(D))の重合転化率は99.5重量%、エマルジョンの固形分濃度は27.0重量%であり、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E-2-1)の平均粒子径は190 nm、ゲル含量は97.0重量%、重合転化率は96.4重量%、シリコーンゴム含有量は17.5重量%であった。

【0178】

成分	量(部)
BA	7.0
ALMA	0.35
CHP	0.16

および温度計を備えた5つ口フラスコに、以下の成分を一括して仕込んだ。

【0179】

成分	量(部)
純水	22.0
シリコーン変性アクリルゴム粒子(E-2-1)(固形分)	7.0
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.0025
EDTA	0.01

子(G-6)をえた。

【0180】

成分	量(部)
メタクリル酸メチル(MMA)	3.0
CHP	0.1

【0181】つぎに、えられたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-6)のエマルジョンに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、脱水乾燥してグラフト共重合体粒子からなる粉末をえた。

【0182】(3) 塩化ビニル樹脂組成物の調製

以下に示す配合物を155°Cに調節した熱ロールで5分間混練して塩化ビニル樹脂組成物をえたのち、180°C

配合物	量(部)
ポリ塩化ビニル(平均重合度700)	100
グラフト共重合体粒子(G-6)の粉末	10
ジブチルスズメルカブタ	2
エポキシ化大豆油	1
油性ワックス	0.5

えられた試験片を用い、アイソット衝撃強度を23°Cおよび0°Cで測定した。また、サンシャインウェザオメーターで2000時間暴露した試験片についても同様にしてアイソット衝撃強度を測定した。これらの結果を表4に示す。

【0184】比較例6

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子(E'2-1)の製造

実施例6において、シリコーンゴム原料のDSMAのかわりにテトラエトキシシランを用いたほかは実施例6と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム粒子(E'2-1)の調製を行なった(従来法)。えられたエマルジョンの固体分濃度は26.9重量%であり、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E'2-1)の平均粒子径は19.5nm、シリコーンゴム含有量は17.6重量%、ゲル含量は92.0重量%であった。かかるゲル含量は、実施例6のものと比べて低いものである。

(2) シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-6)の製造

実施例6において、シリコーン変性アクリルゴム粒子(E'2-1)のかわりにシリコーン変性アクリルゴム粒子(E'2-1)を用いたほかは実施例6と同様にして

の熱プレスで15分間圧縮成形することにより、アイソット試験片を作製した。

【0183】

シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-6)を調製し、これからなる粉末をえた。このシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-6)の平均粒子径は210nmであった。

【0186】(3) 塩化ビニル樹脂組成物の調製

実施例6において、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-6)の粉末のかわりにシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-6)の粉末を用いたほかは実施例6と同様にして塩化ビニル樹脂組成物の調製および試験片の作製を行ない、アイソット衝撃強度を調べた。これらの結果を表4に示す。

【0187】比較例7

(3) 塩化ビニル樹脂組成物の調製

実施例6において、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-6)の粉末のかわりに市販のアクリルゴム系耐衝撃性改質剤を用いたほかは実施例6と同様にして塩化ビニル樹脂組成物の調製および試験片の作製を行ない、アイソット衝撃強度を調べた。これらの結果を表4に示す。

【0188】

【表4】

表 4

実施例 番号	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)			
	成形直後		2000時間曝露後	
	23°C	0°C	23°C	0°C
6	127	27	89	20
比較例 6	115	25	75	16
7	29	8	12	5

【0189】表4に示された結果から、実施例6におけるシリコーン変性アクリルゴム粒子(E'2-1)を用いたグラフト共重合体粒子は、塩化ビニル樹脂用の改質剤として従来法によってえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子(E'2-1)(比較例6)や市販のアクリルゴム系耐衝撃性改質剤を用いた粒子(比較例7)よりも、耐衝撃性および耐候性の向上効果にすぐれることがわかる。

【0190】実施例7~10および比較例8

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子(E'2-2)~(E'2-5)および(E'2-2)の製造

実施例6において、各成分の種類および量を表5に示すように変更したほかは実施例6と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム粒子(E'2-2)~(E'2-5)および(E'2-2)を製造した。

【0191】前記シリコーン変性アクリルゴム粒子をう

る際の重合転化率、ならびにえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子の平均粒子径、ゲル含量およびシリコーンゴム含有量をあわせて表6に示す。

【0192】なお、表5中の新たな略号は、以下のことを示す。

【0193】VPhDS : p-ビニルフェニルジメトキ

表 5

実施例番号	成 分 (部)									
	アクリルゴム粒子 (A) 用单量体			シリコーンゴム形成成分 (B)			ラジカル重合開始剤 (C)		アクリルゴム形成成分 (D)	
	BA	ALMA	TSMA	D4	DSMA	VPhDS	CHP	t-BPC	BA	ALMA
7	5	0.03	0.05	10	0.1	—	0.03	—	85	0.85
8	15	0.07	0.15	30	0.3	—	0.07	—	55	0.55
9	25	0.12	0.25	50	0.5	—	—	0.20	25	0.25
10	15	0.07	0.15	30	—	0.3	0.07	—	55	0.55
比較例8	70	0.35	0.70	30	0.3	—	0.07	—	—	—

【0195】

【表6】

表 6

実施例番号	重合転化率 (重量%)				シリコーン変性アクリルゴム粒子				略号
	(イ)	(ロ)	(ニ)	(ホ)	平均粒子径 (nm)	ゲル含量 (重量%)	シリコーンゴム含有量 (重量%)		
7	99.2	84.2	99.0	97.5	198	98.5	8.6	(E2-2)	
8	99.0	85.1	98.9	94.8	201	97.8	26.9	(E2-3)	
9	99.5	84.2	99.1	91.8	201	96.5	45.8	(E2-4)	
10	99.3	84.8	99.0	94.8	205	97.2	26.8	(E2-5)	
比較例8	99.1	56.0	—	86.2	200	70.8	19.3	(E'2-2)	

【0196】表6に示された結果から明らかなように、比較例8における重合転化率は、シリコーンゴム形成成分 (B) が同じ成分である実施例8のものよりも低く、アクリルゴム粒子 (A) /シリコーンゴム形成成分 (B) の重量比を大きくすると、重合転化率が低くなることがわかる。さらに比較例8においては、ゲル含量も実施例8と比べて低くなっていることがわかる。

【0197】(2) シリコーン変性アクリルゴム系グラ

成分	量 (部)
純水	220
シリコーン変性アクリルゴム粒子 (固体分)	70
SFS	0.2

フト共重合体粒子 (G-7) ~ (G-10) および (G' - 7) の製造

(1) でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子 (E2-2) ~ (E2-5) および (E'2-2) を含むエマルジョンをはじめ、以下の成分を搅拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹込口、单量体追加口および温度計を備えた5つ口フラスコに仕込んだ。

【0198】

硫酸第一鉄

EDTA

ついで、これに以下の成分を45°Cで2時間かけて添加し、添加終了後も30分間攪拌を続けて重合を完了させ、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒

成分

MMA

CHP

前記シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子の平均粒子径、MMAの重合転化率およびエマルジョンの固形分濃度を表7に示す。

【0200】つぎに、えられたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を含むエマルジョンに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、脱水乾燥してグラフト共重合体粒子からなる粉末をえた。

【0201】(3) 塩化ビニル樹脂組成物の調製

実施例6において、シリコーン変性アクリルゴム系グラ

0.0025

0.01

子(G-7)～(G-10)および(G'-7)をえた。

【0199】

量(部)

30

0.1

フト共重合体粒子(G-6)の粉末のかわりにシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-7)～(G-10)および(G'-7)の粉末を用いたほかは実施例6と同様にして塩化ビニル樹脂組成物の調製および試験片の作製を行ない、アイソット衝撃強度を調べた。これらの結果を表7に示す。

【0202】

【表7】

表 7

実施例番号	シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子		MMAの重合転化率(重量%)	エマルジョンの固形分濃度(重量%)	アイソット衝撃強度(kg·cm/cm)(23°C)(成形直後)
	略号	平均粒子径(nm)			
7	(G-7)	210	99.3	31.0	120
8	(G-8)	213	99.2	31.3	122
9	(G-9)	210	99.4	31.0	115
10	(G-10)	215	99.3	31.2	121
比較例8	(G'-7)	212	99.3	31.0	85

【0203】表7に示された結果から、本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G)を耐衝撃性改質剤として用いたばあい(実施例7～10)、アクリルゴム粒子(A)とシリコーンゴム形成成分(B)との重量比を変えて高い耐衝撃性が付与されるが、アクリルゴム粒子(A)/シリコーンゴム形成成分(B)の重量比を大きくしたばあいには(比較例8)、耐衝撃性が改質されにくいことがわかる。

【0204】実施例11～13および比較例9～14実施例11～13として、実施例6でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子(E2-1)をはじめ、以下の成分を用いてシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G-11)～(G-13)の粉末を製造した。なお、重合温度は60°Cで、追加成分は3時間かけて追加し、さらに1時間攪拌を続けて重合を完了した。

【0205】

実施例11 実施例12 実施例13

量(部)

初期仕込

純水

240

240

240

シリコーン変性
アクリルゴム粒子

(E2-1)(固形分)

60

60

20

SFS

0.4

0.4

0.4

硫酸第一鉄

0.0025

0.0025

0.0025

EDTA

0.01

0.01

0.01

追加成分

S t	2 7	2 8	6 0
AN	1 1	1 2	2 0
メタクリル酸	2	—	—
t-DM	0. 4	0. 4	0. 8
CHP	0. 1	0. 1	0. 1

また、実施例11～13それぞれの比較例として、比較例6でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子(E'-2-1)を用いたほかは前記と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G'-8)～(G'-10)の粉末を製造した(比較例9～11)。

【0206】つぎに、えられたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子の粉末を表8に示す熱可塑性樹脂100部に対して表8に示す割合で混合し、押出機内で溶融混練して熱可塑性樹脂組成物のペレットを製造した。ついで、このペレットから射出成形機でアイソット試験片を作製し、アイソット衝撃強度(23℃)を測定した。なお、実施例13の試験片のみ、1/4インチバーのかわりに1/8インチバーで測定した。

【0207】また、実施例11～13それぞれの比較例

として、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を配合しない熱可塑性樹脂組成物についても同様にして試験片を作製し、アイソット衝撃強度を測定した(比較例12～14)。

【0208】これらの結果と、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子の平均粒子径とをあわせて表8に示す。

【0209】なお、表8中の略号は以下に示すとおりである。

【0210】PA:ポリアミド
PBT:ポリブチレンテレフタレート
PC:ポリカーボネート

【0211】

【表8】

表 8

実施例番号	シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子			熱可塑性樹脂	アイソット衝撃強度(kg·cm/cm)(23℃)(成形直後)
	種類	量(部)	平均粒子径(nm)		
11 (G-11)	30	220	PA	19	
比較例9 (G'-8)	30	215	PA	14	
12	—	—	PA	2	
12 (G-12)	30	220	PBT	18	
比較例10 (G'-9)	30	218	PBT	13	
13	—	—	PBT	2	
13 (G-13)	100	330	PC	54	
比較例11 (G'-10)	100	325	PC	47	
14	—	—	PC	13	

【0212】表8に示された結果から、本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G)を、エンジニアリング熱可塑性樹脂の耐衝撃性改善剤として用いたばあい(実施例11～13)、従来法によつてえられたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G')を用いたばあい(比較例9～11)と比べて高い耐衝撃性改善効果が発現されることがわかる。

【0213】

【発明の効果】アクリルゴム粒子に充分に架橋してグル含量が高いシリコーンゴムがグラフトしている本発明の

シリコーン変性アクリルゴム粒子は、従来の乳化重合設備および乳化重合技術を用いて高い重合転化率で製造され、該シリコーン変性アクリルゴム粒子から、熱可塑性樹脂のすぐれた耐衝撃性改善剤である本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子をうることができ。また、該シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂との配合物からなる本発明の熱可塑性樹脂組成物は、すぐれた耐衝撃性、耐候性および成形外観を呈するものである。

【0214】したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物を成形してえられる成形体は、これら耐衝撃性、耐候性

および外観にすぐれたものである。